

PAT-NO: JP358225133A

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 58225133 A**

TITLE: CORONA DISCHARGE TREATMENT OF PLASTIC FORMED
PRODUCT SURFACE

PUBN-DATE: December 27, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ISAKA, TSUTOMU

NAGANO, HIROMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOYOBO CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP57108219

APPL-DATE: June 22, 1982

INT-CL (IPC): C08J007/10

US-CL-CURRENT: 427/533

ABSTRACT:

PURPOSE: To effectively perform titled treatment without requiring any large equipment and a large quantity of a shielding gas, by blowing at a specific speed a mixed gas with a composition other than that of the air on the corona discharge-treating surface of a plastic formed product.

CONSTITUTION: For example, a plastic film 6 is fed from the direction of B to the metal drum 1 revolving in the direction of A, and is drawn out in the direction C. Along with shielding from the air the entire corona-discharged space containing the discharge electrode 3 using a cover 2, while

providing the
electrode 3 with a gas ejecting exit 5 and blowing an inert gas
(e.g.,
N₂, CO₂) on the film surface through a gas-feeding
tube 4 to
replace the ambient air by the inert gas, a high-frequency voltage is
applied
between the electrode 3 connected to a high voltage generator and the
drum 1
covered with the film 6 such as of polyester, thus performing the
objective
corona discharge treatment.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—225133

⑮ Int. Cl.³
C 08 J 7/10

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7446—4F

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ プラスチック成形物表面のコロナ放電処理法

⑯ 発明者 永野 熙

犬山市大字木津字前畑344

⑰ 特 願 昭57—108219

⑱ 出 願 人 東洋紡績株式会社

⑲ 出 願 昭57(1982)6月22日

大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

⑳ 発 明 者 井坂 勤

犬山市大字木津字前畑344

㉑ 代 理 人 弁理士 植木久一

明 細 書

1. 発明の名称

プラスチック成形物表面のコロナ放電処理法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも1対の電極を対向させてなるコロナ放電処理装置に、プラスチック成形物を連続的に搬入してコロナ放電処理を行なうに当り、放電側電極又はその近傍からプラスチック成形物のコロナ放電処理面に向けて、該プラスチック成形物搬入速度の1%以上の速度で、空気組成以外の組成からなる単独又は混合気体を吹付けながらコロナ放電処理を行なうことを特徴とするプラスチック成形物表面のコロナ放電処理法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、コロナ放電処理効果を実生産レベルにおいて十分満足し得る程度迄改善向上させる方法に関するものである。

プラスチック成形物の放電処理は古くから行なわれている技術であり、特にポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルム等のプラスチック

フィルム(シートを含む、以下同様)の表面改質には欠くことのできない技術となつている。又後述する種々のプラスチック成形物についても、品質改善のための有用な手段と考えられており、今後益々適用範囲が拡大していくものと期待されている。しかしその為にはコロナ放電処理による処理効率自体を向上し、その可能性を探索する必要がある。これ迄にも広範囲に亘る改善研究が展開されているが、未だ十分とは言えない。

例えば特公昭48—17747には、有機溶剤を放電部に供給することによつて放電面における化学変化を促進する技術が記載されているが、プラスチック成形物中への残留溶剤が問題とされる現今の状況にはそぐわない。又 JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE VOL15 PP 1865~1875(1971)には、不活性ガス雰囲気下でコロナ放電処理を行なうことが記載され、プラスチック成形物の表面に対する活性化又は劣化等の影響が示唆されるに及び大気雰囲気为例えは低酸素雰囲気にて置き換えてコロナ放電処理を行な

う技術も提案される様になつたが、従来の方法、例えば特公昭56-18881号の方法では、大量の不活性ガスが必要になつてコスト高を招くという問題があり、又特開昭57-28684号の方法（走行フィルムに対する不活性雰囲気下のコロナ放電技術）では、フィルムに随伴して巻込まれる大気を遮断する為に特殊なシールド構造が要求されて装置まわりが複雑になるが、それでも不活性ガスの送給量は不必要に多くなり、なおかつ^{若しくは略完全}完全な不活性雰囲気は形成されず、低処理レベルに甘んじなければならなかつた。その為、フィルムを例にとつて説明すれば、高速処理ができない為に生産性が著しく低下するという欠点があり、他方低速処理にして処理効果を高めようとするれば表面損傷による外観不良が発生したりブロッキングの増大を招く等の欠陥が現われ、実生産のレベルにおいては全く不満足なものと云う他ない。

本発明はこの様な状況に着目してなされたものであつて、特殊且つ大がかりな装置が要求されず又シールド用に大量のガスを消費しなくとも良い

長手方向に搬入し且つ通過させてコロナ放電処理を行なう場合に本発明を適用すれば、その効果はもつとも劇的に發揮されるが、その他の成形物であつても、一定の速度で移行させながらコロナ放電処理を加えるものであれば、本発明を適用することによつて多大の技術的效果を得ることができる。又該成形物を構成するポリマーとしては、ポリアミド、線状ポリエステル、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリビニルアルコール等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メタクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フuran樹脂等の熱硬化性樹脂が用いられる。尚これらの樹脂を用いてなる成形物中には、安定剤、滑剤、耐ブロッキング剤、防曇剤、紫外線吸収剤、難燃剤、透明化剤、酸化防止剤、耐光剤、帯電防止剤、染料、顔料等の添加剤が含まれていても良く、コロナ放電の実施に悪影響を及ぼさない素材は単独及び複合の如何を問わず全て本発明の対象として含まれる。

様な技術の開拓をめざし鋭意研究の結果完成されたものである。しかして本発明に係るコロナ放電処理法とは、少なくとも1対の対向電極が配設されてなるコロナ放電処理装置に、プラスチック成形物を連続的に搬入してコロナ放電処理を行なう方法において、放電側電極又はその近傍からプラスチック成形物の処理面に空気組成以外の組成からなる単独又は混合気体（具体的には空気から空気組成の一部を適当量除いたものや、空気へ空気組成の一部を適当量追加したもの、更には N_2 、 H_2 、 Ar 、 CO_2 、 O_2 等の単独又は混合ガス等を包含するが（但し空気組成は除く）以下便宜的に不活性ガスと略記する）を吹付けながらコロナ放電処理を行なうものであり、しかもこの吹付速度を、上記プラスチック成形物搬入速度の1%以上と定めた点に要旨を有するものである。

本発明方法が適用されるプラスチック成形物としては、上述のフィルムやシートの他に繊維、パイプ、テープ、織物、不織布等の長尺物が挙げられ、これら長尺物をコロナ放電処理装置に対して

以下実施例図面に準拠しつつ本発明の構成及び作用効果を明らかにしていくが、図面に示す放電側電極の構造や配列、更にはカバーの形状等は代表例であるに過ぎず、又図面ではプラスチックフィルムへの適用例を示したに過ぎないから、これらの説明の趣旨に反しないという条件の下で設計を変更することは本発明の技術的範囲に含まれる。

第1図は本発明の実施概念を示す要部断面図、第2図は放電側電極の一部を示す斜視図であつて、図中の1は金属ドラム、2は電極カバー、3は放電側電極、4はガス供給管、5はガス噴出口、6は走行フィルムを示す。即ちフィルム6は矢印A方向に回転する金属ドラム1に対して矢印B方向から導入され、更に矢印C方向へ引出されて行くが、図示しない高電圧発生機に接続されている放電側電極3と、ポリエステル、エポキシ樹脂、セラミック、クロルスルホン化ポリエチレン、EPラバー等でカバーされた金属ドラム1との間に数百KC/Sの高周波で数千ないし数万Vの高電圧をかけることによつて発生する高圧コロナの影響を

受け、例えば自然の大気中であればオゾンや酸化諸素が生成してフィルム6の表面にカルボニル基やカルボキシル基を生ぜしめることにより表面が極性化される。しかし本図例においてはコロナ放電の雰囲気全体を電極カバー2によつて大気から遮断すると共に、放電側電極8にガス噴出口5を設けフィルム6の表面に向けて不活性ガスを吹付ける様に構成しているので、不活性ガスの種類に応じた種々の効果（例えば N_2 ガスであれば窒素含有基の形成による接着性、特に含窒素物体との接着性の向上および放電々極の有効放電面積拡大による処理効率の向上 CO_2 ガスであればコロナ放電効率の改善による接着性の一層の向上等）を得ることができる。尚図示した放電側電極8は、その概念を第2図に示す如く放電面側に向けて開口するガス噴出口5が、該電極8の長手方向（被処理フィルムの幅方向）に沿つてスリット状に形成され、且つ該スリット底部には適当間隔を置いてガス供給管4が連通されている。従つてガス供給管4を通して加圧下に供給された不活性ガスは

出し、該空気層7の移動速度（プラスチック成形物の搬入速度）に対して少なくとも1%以上、好ましくは10%以上、更に好ましくは40%以上の速度で噴気流8を形成すれば、随伴空気層を実用上の不都合がない程度に迄破壊分散することができるということを見出した。尚プラスチック成形物の搬入速度は、一般に1~500m/分である。

この様な条件を採用することによつて随伴空気層を破壊分散させることができる様になり、且つ同時にコロナ放電部の近傍を不活性ガス雰囲気で保護することが可能となるので、第1図に示した電極カバー2は、雰囲気保持用としての機能よりも、むしろ電極8を機械的な衝撃から保護するという機能と随伴流を少しでも抑制する機能の方が強く期待される様になる。従つて本発明の実施に当つては、時に電極カバー2を取外すこともあり得るが、不活性ガスの消費量を抑制する為には、雰囲気保持用としての機能を改めて見直すことが望ましく、例えば第4図に示す如くカバー2の下

スリット部内で長手方向に分散されガス噴出口5からほぼ均等に噴出されるので、コロナ放電部の雰囲気が一様に不活性ガスに置換される。尚スリットの長手方向両端（図の手前側及び向う側、但し向う側は図に現われていない。）には、該端面からのガス拡散を防止する目的で適当な蓋板を取付けることもある。

しかし矢印B方向に沿つて相当の高速度で進入してくるフィルム6の表面には、若干ながら随伴空気層が形成されており、コロナ放電部の雰囲気が不活性ガスによつて置換されても、フィルム6の表面自体は相変らず大気雰囲気を保持したままになつており、不活性ガスをただ漫然と噴出させるだけのときは、本発明の効果を享受することができない。そこで不活性ガスを第8図に示す如く強く噴出させ随伴空気層7を噴気流8によつて破壊分散させれば、コロナ放電部の雰囲気を不活性ガスによつてほぼ完全に置換させることができるのではないかと考え種々検討した。その結果随伴空気層7の進入速度が重要な因子であることを見

出し（フィルム側）を絞ると同時に、導管10から不活性ガスをカバー2内へ導入すれば、該ガスは斜面8の内面に沿つて収束される様に矢印方向へ流れ、カバー2の入口においてガスカテン効果が發揮される。即ち随伴空気層の侵入が入口側で遮断され、電極カバー2の傾斜が一般と向上する。但しフィルム6の出口側（第4図の右側）についてはカバー2内のガスが走行フィルム6に随伴して排出されていくので、シール性ないし大気侵入遮断性については入口側ほどの配慮をする必要は無いが、前述の様に不活性ガス消費量を少なくするという意味においては入口側と同様の配慮を払うことは有意義である。尚カバー2の入口側及び出口側における上述のシール機能を最低限度において發揮する為には、フィルムの走行速度に対して少なくとも0.2%以上、好ましくは10%以上の速度でフィルム面に放出させることが望まれる。尚不活性ガスの噴出速度については、ガス噴出口5及びカバー2の出入口のいずれについても下図例のみを述べたが上図については実質上制限

を設ける必要はなく、せいぜい噴出量と噴出効果の見合い並びに経済性から、前者については走行速度の10倍以下、好ましくは5倍以下、又後者については走行速度の10倍以下、好ましくは5倍以下を一応の目安と考えれば良い。

第5～28図は本発明において用いられる放電側電極の各種構造例及び該構造における噴出ガスの挙動を示す説明図で、実施例を網羅的に示すものではないから、これらを適当に組合わせることは本発明を実施する者の自由に委ねられる。

第5図は前に示した電極と同一構造のもので、不活性ガス(以下単にガスという)は矢印の様に噴出されていく。第6図の例ではガス噴出口5を、フィルム進入方向と対向する様に、換言すればフィルム上の随伴空気層の進入に対してガスを真向から吹付ける様に、入口側(図では左側)へ偏向されている。又電極8の入口側及び出口側(図では右側)に沿って矢印D及びEで示す様にガスを流すことも有意義であり、場合によつては第18図にも示す様に、それだけで本発明の目的が達成

されることもある。従つて第18図を本発明の実施例と考え、以下の例においても必要により電極に沿つたガス流の形成を補助的又は主たる構成として付加することがある。第7図は電極8の先端に、導電性を有する金属焼結体スチールウールあるいは金網の様な多孔質のガス拡散材料で形成されたガス拡散電極(以下単に拡散電極という)3'を付加した例である。この場合ガス噴出口5は拡散電極3'に対するガス供給口としての機能を發揮するものであり、ガスは電極の先端全体から噴出される。従つてガスの噴出は滑らかとなり、コロナ放電部におけるガス雰囲気安定するという効果が得られる。第8図は、第7図の例に対して電極に沿うガス流の形成を付加した例である。第9図は電極を前後(図の左右、以下同じ)に分割し、前方側に第7図と同一構成からなるガス噴出電極を配すると共に後方側にガス噴出機能の無い通常電極を設け、これらを一体化したものである。この例は、随伴空気層を進入の初期に破壊拡散させようという考えに基づいて設計されたものである。

第10図は電極を8分割し、中央部に第7図のガス噴出電極を設け、前後の両端に通常電極を配置した例、第11図は中央に通常電極を配すると共に前後の両端にガス噴出電極を配置した例で、その構成は全く逆である。しかしいずれも随伴空気層を破壊拡散しコロナ放電部の雰囲気を保護するという効果は同程度に發揮する。第12図は、第11図における中央の通常電極に、第5図と同一構成のガス噴出口5を設けた例であり、上記効果は更に顕著に發揮される。第18図は既に説明した。第14図は電極8の前後上方にガス噴出パイプ11を配置した例で、パイプ11から真下に噴出されたガスは電極に沿って下降し、第6、18図について述べたのと同様の効果を發揮する。尚第6、18図及び第8図の例ではパイプ11を設けない例として説明したが、これらの例では、例えば電極カバー(既述)の上方から電極まわり全体に向けてガスを噴出することによつて上述の各ガス流を形成することができる。しかし第14図の例ではパイプ11によつて集中的にガスを噴出させて

いるので少量のガスを効果的に利用することができる。

第15～28図は、一方でガスの噴出を行ない他方でこれを吸引するという方式の例であり、ガスを噴出するという面から見れば既述の例と異なるところは無いが、このガスを他の部分から吸引する為、1つには噴出後のガスが強制的に特定方向へ移動されてコロナ放電部の保護が強化され、2つには噴出ガスの一部が回収され、場合によつてはその一部をそのまま噴出ガス中に混合再使用することもできるのでガスコストの低減を図ることができる、等の効果が得られる。但し吸引側が大気圧以下になると随伴大気層をそのまま電極の下端側迄引込む恐れがあるので大気圧以上に保持する必要がある。まず第15図は一方をガス噴出口5、他方をガス吸引口5'とした例であり、前者から噴出されたガスの一部は随伴空気層の破壊分散の為に消費され、残部はフィルム上を併走してコロナ放電部の雰囲気を形成した後ガス吸引口5'から回収されていく。第16図は噴出口5、吸引

口5'に焼結金属を添設した例、第17, 18図は第11, 12図に対応し夫々図の様にガスを噴出及び吸引させた例であり、いずれも前述の各効果が十分に発揮される。

第19図は電極8の前後にプレート12, 12を接近配設した例であり、プレート12の下端部に膨みを持たせると共にガス噴出パイプ11を配設する。そして電極8とプレート12の間隙内を上方から吸引して上方へのガス流を形成する様にしながらパイプ11よりガスを噴出させると、噴出ガスの一部は前述の膨み部から放出され、特に入口側では随伴空気層を破壊拡散する。そして残部は電極8の下面を覆った後、又は直接上方へ吸引されていく。第20図は電極8の中央に第15図と同様のガス吸引口5'を形成した例、第21図はその前面に焼結金属を添設した例、第22図は入口側にのみプレート12を設け、プレート12の電極8の間隙からガスを噴出させると共に電極8の底部全面からもガスを噴出させ、一方プレート12の膨み部にガス吸引管14を臨ませて噴出

ガスを吸引させる例で、この例では随伴空気層の一部が吸引管14内へ押込まれていく。第28図は第12, 18図の変形例で、元々一体のガス電極8の先端に焼結金属を添設し、中央のガス噴出口5'については焼結金属の先端まで貫通させて形成し、両脇のガス吸引口5'は焼結金属の手前で止めている。そして噴出口5'を出たガスは矢印の様に流れて吸引口5'から回収されていくが、遂に吸引口5'側からガスを噴出させ噴出口5'側からガスを吸引する様に変更しても良い。

第24～28図は電極2本を夫々独立させて併設した例を示し、第5～28図に示した電極をそのまま2本又は8本以上併設するか、複数電極の相互関係を利用することによつて前述の各効果を更に顕著なものとするのが推奨される。まず第24図は無加工の電極を2本並べ、その間から下向きにガスを流し、図の如くガスを噴出させる例であり、第25図は第20, 24図の考えを応用し第20図におけるガス吸引口5'を電極の両脇に構成したものである。最後に第28図は第7図の電極と第

6図の電極を、ガス吸引間隙15を残す様に2本並べた例であり、噴出ガスは矢印で示す方向に流れる。

上記各実施例では電極の下端を平坦なものとして説明したが、鋭角又は鈍角状に尖らせたもの、半球状に丸味をもたせたもの、あるいはこれらをフィルム通過方向へ2段以上に繰返させたもの(例えば鋸歯状等……)であつてもよく、要は通過するプラスチック成形物のコロナ放電処理面に対して不活性ガスを吹付ける上で不都合のない構成であればどのような電極構造であつても良い。

本発明の構成は上述の通りであるが、コロナ放電処理効果を高める為の手段を別途付加することは自由であり、該手段が公知であるか否かを問わず全て本発明に含まれる。この様な手段としては、プラスチック成形物をコロナ放電と同時期、又は前もつて加温することが例示され、具体的には火炎によつて予備処理を施すことや、プラスチック成形物がフィルムの様な長尺物である場合に予め調温ロールを通して長尺物を予熱したり、金属ド

ラムそのものを温めておくことが推奨される。もつとも本発明においては、吹付けるべき不活性ガスが電極との接触によつて十分予熱されているので、上記の手段を付加しなくともコロナ放電処理効果は極めて高いものが得られる。

次に本発明の実施例及び比較例を説明する。

第1図の装置を用いてアイソタクティックポリプロピレン(但しポリオキシエチレンアルキルアミン: 0.6重量%混合)の2軸延伸フィルム(厚さ20 μ m)のコロナ放電処理を行なつた。処理条件及び結果は第1表に示す。尚比較例1として大気中でコロナ放電処理(窒素ガス吹付けなし)を行ない、又比較例2として電極カバー内に窒素ガスを注入しつつ(但し窒素ガス吹付けを行わないで)コロナ放電処理を行なつた。夫々の処理条件及び結果は第1表に併記した。

(以下 条件)

処理条件	処理速度 (m/min)	純N ₂ ガスの吹付速度 (m/sec)	電極カバー内の酸素濃度 (容積%)	処理電圧 (V)	処理電流(平均) (A)	印刷インク受着性	ポリエチレン(40μm)ラミネート強度(g/15mm)	ヒートショール 強度	比較例1	比較例2
コロナ放電処理条件	4.0	1	0.5	21 (大気中)	350	3.0	253	10	40	40
	4.0	1	0.5	21 (大気中)	350	3.0	1875	1107	—	—
	4.0	1	0.5	21 (大気中)	350	3.0	1368	650	—	—
	4.0	1	0.5	21 (大気中)	350	3.0	—	—	—	—
	4.0	1	0.5	21 (大気中)	350	3.0	—	—	—	—
印刷インク受着性	4.0	1	0.5	21 (大気中)	350	3.0	—	—	—	—
	4.0	1	0.5	21 (大気中)	350	3.0	—	—	—	—
	4.0	1	0.5	21 (大気中)	350	3.0	—	—	—	—
ヒートショール 強度	4.0	1	0.5	21 (大気中)	350	3.0	—	—	—	—
	4.0	1	0.5	21 (大気中)	350	3.0	—	—	—	—
	4.0	1	0.5	21 (大気中)	350	3.0	—	—	—	—

中の酸素濃度が低くなる。

(3)従つて放電が電極の全面に亘つて均一に行なわれることとなり、有効電極面積が拡大されると共に、単位面積当りの電流値及び電力値が増大する。換言すれば同一電圧の下でも電流が飛躍的に増大し、実効電力密度の増加によつてコロナ放電処理効果が向上する。

(4)又夫々の雰囲気による特有の効果、例えばN₂ガスの存在によるプラスチック成形物表面でのアミノ基やイミノ基の形成効果(酸素遮断性の向上効果)等が極めて高度に発揮される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施状況を示す概念図、第2図は本発明において用いる放電側電極の見取図、第3図は随伴大気層の破壊状況を示す説明図、第4図は電極カバーの一例を示す説明図、第5～28図は本発明において用いる電極と噴出ガスの流れを例示的に示す説明図である。

- 1…金属ドラム 2…電極カバー
3…放電側電極 4…ガス噴出口

特開昭58-225133(6)

実施例においては、比較例1、2と同一電圧であつても高電流が得られており又接着特性においても優れた優秀な結果が得られた。特に比較例2(単なる低酸素雰囲気)よりも明らかに良好な結果が得られた。

尚電極カバー内の酸素濃度を1%に高めて実施例及び比較例2を同実験したところ、比較例2では比較例1並みの結果になつたが、実施例では良好な結果が持続された。

本発明の構成は以上述べた通りであるから、以下要約して述べる様な種々の効果が得られる。

(1)プラスチック成形物の表面に随伴してコロナ放電処理部に搬入されてくる大気層が、該表面へ吹付けられる不活性ガスによつて確実に破壊分散される。従つてコロナ放電部の雰囲気中に大気が混入することは極めて少なくなり、ガス格が少なくても確実に所望雰囲気形成される。

(2)一方吹付けガスは大気及び酸素以外のガスであるから、コロナ放電雰囲気からは大気が放逐され、且つ酸素濃度が低いものとなり、放電雰囲気

